

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

PCT/JP03/14257

17.12.03

201534407

PA 1068288

RECEIVED

15 JAN 2004

WIPO

PCT

THE UNITED STATES OF

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

September 29, 2003

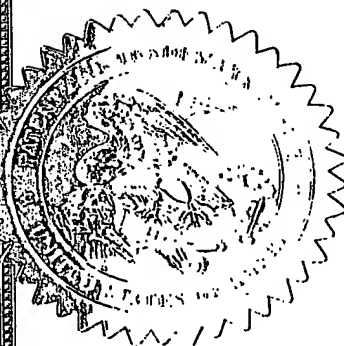
THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/426,400

FILING DATE: November 15, 2002

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

W. MONTGOMERY

Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)		
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Kotaro YANO	Kawasaki	JAPAN
Masaharu TOKI	Kawasaki	JAPAN
Hitoshi INOUE	Kawasaki	JAPAN
Tomoaki YOSHIDA	Kawasaki	JAPAN

☒ Additional inventors are being named on the 1 separately numbered sheet(s) attached hereto**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)**

VAPOR GROWN CARBON FIBER, AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:



23373

PATENT TRADEMARK OFFICE

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

<input checked="" type="checkbox"/> Specification (Japanese Language)	Number of Pages	14	<input type="checkbox"/> CD(s), Number	
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	3	<input type="checkbox"/> Other (specify)	
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76				

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Sheldon I. LandsmanDATE November 15, 2002

TYPED or PRINTED NAME

Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430TELEPHONE NO. 202-293-7060DOCKET NO. P72882**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
Additional Page

		Docket Number	P72882	
INVENTOR(S)/APPLICANT(S)				
Given Name (first and middle if any)	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)		
Eiji KANBARA		Kawasaki	JAPAN	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気相法炭素繊維、その製造方法及び用途

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は気相法による炭素繊維の製造方法に関する。さらに詳しく言えば、気相法により有機化合物を熱分解して分岐の多い炭素繊維を製造する方法、その方法により製造された炭素繊維、及びその炭素繊維を含有する複合材料に関する。

【0002】

【従来技術】

炭素繊維を樹脂等のマトリックス中に分散させることにより、導電性、熱伝導製を付与することが広く一般的に行われている。気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：VGCFと略記することがある。）を樹脂中に添加することは、添加量が少なくても導電性、熱伝導性が大きく向上するので樹脂組成物の加工性、成形品の表面外観を損ねることがないので大変有用である（特許文献1：特許第2862578号）。分岐の多い炭素繊維を用いることにより導電性が向上することが知られており（特許文献2：国際公開第02/049412号）、分岐の多い炭素繊維を作製することが望まれている。

【0003】

気相法による炭素繊維製造法の一つに気化法がある（特許文献3：特公平4-13448号）。気化法は有機遷移金属化合物の溶解した有機物の溶液を気化させて加熱帯域中で高温反応させるものである。この方法では分岐の少ない炭素繊維が生成する。一方、原料液滴を反応管壁面に吹き付ける方法により分岐状の炭素繊維を得る方法がある（特許文献4：特許第2778434号）。この方法では、原料液滴が反応管壁面に供給され、反応管壁面で繊維の成長が起こり、反応管を覆った後は、液滴が炭素繊維上に吹き付けられ、繊維上に触媒が生成し、繊維を基板として新たな繊維が成長し、分岐が起き、分岐状炭素繊維が高収率で得られる。

【0004】

【特許文献1】

特許第2862578号公報

【特許文献2】

国際公報第02/049412号パンフレット

【特許文献3】

特公平4-13448号公報

【特許文献4】

特許第2778434号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、繊維の成長に有効に利用される触媒の粒子の数を多くし、従来の気相法による炭素繊維に比較してより分岐の多い炭素繊維を提供することを目的とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明者は気相法による炭素繊維製造装置（反応管）の反応域への原料液の供給方法等について鋭意検討した結果、高温の保持された反応域に効率的に原料を供給することにより分岐が多く、嵩密度の低い炭素繊維が得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下の気相法炭素繊維、その炭素繊維の製造方法およびその炭素繊維を用いた複合材料からなる。

【0007】

1. 分岐度が0.15個/ μm 以上の気相法炭素繊維。
2. 分岐度0.15個/ μm 以上の炭素繊維を10質量%以上含むことを特徴とする気相法炭素繊維。
3. 嵩密度が0.025 g/ cm^3 以下である気相法炭素繊維。
4. 嵩密度が0.025 g/ cm^3 以下である前項1または2に記載の気相法炭素繊維。

5. 嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧縮したときの比抵抗が $0.025 \Omega \text{ cm}$ 以下である前項1乃至4のいずれかに記載の気相法炭素繊維。
6. 繊維径が $1 \sim 500 \text{ nm}$ である前項1乃至5のいずれかに記載の気相法炭素繊維。
7. 炭素源と遷移金属化合物を含む原料液を $3 \sim 30$ 度の噴霧角度で噴霧して反応域に供給し熱分解反応させて得られる前項1乃至6のいずれかに記載の気相法炭素繊維。
8. 原料液噴霧口以外の少なくとも1カ所からキャリアガスを供給し、炭素源と遷移金属化合物を含む原料液を噴霧して反応域に供給し熱分解反応させて得られる前項1乃至6のいずれかに記載の気相法炭素繊維。
9. 炭素源と遷移金属化合物を含む原料液を反応域に噴霧し熱分解反応させて炭素繊維を製造する方法において、 $3 \sim 30$ 度の噴霧角度で原料溶液を噴霧することを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法。
10. 原料噴霧液の平均液滴径が $5 \mu\text{m}$ 以上である前項9記載の気相法炭素繊維の製造方法。
11. 多重管ノズルより原料液とキャリアガスを反応管内に供給する前項9または10に記載の気相法炭素繊維の製造方法。
12. 多重管の内一つの管から原料液を供給し、他の管からキャリアガスのみを供給する前項11に記載の気相法炭素繊維の製造方法。
13. 2重管の内管より原料液とキャリアガスを供給し、外管よりキャリアガスを供給する前項12記載の気相法炭素繊維の製造方法。
14. 3重管で最内管と外管よりキャリアガスを供給し、中間の管より原料液のみを供給する前項12記載の気相法炭素繊維の製造方法。
15. 炭素源と遷移金属化合物を含む原料液を反応域に噴霧し、熱分解反応させて炭素繊維を製造する方法において、原料液噴霧口以外の少なくとも1カ所からキャリアガスを供給することを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法。
16. $3 \sim 30$ 度の噴霧角度で原料溶液を噴霧する前項15に記載の気相法炭素繊維の製造方法。
17. 回収した炭素繊維を、さらに非酸化性雰囲気下で、 $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ に加

熱焼成し、次いで非酸化性雰囲気下で2000～3000℃に加熱して黒鉛化处理する前項9乃至16のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

18. 結晶化促進化合物としてホウ素、酸化ホウ素、炭化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸またはその塩、及び有機ホウ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種であるホウ素化合物を、ホウ素換算で0.1～5質量%ドープした後、加熱して黒鉛化处理する前項17に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

19. 前項1乃至8のいずれかに記載の気相法炭素繊維を含有する複合材料。

20. 前項9乃至18のいずれかに記載の方法で製造した気相法炭素繊維を含有する複合材料。

21. 前項1乃至8のいずれかに記載の気相法炭素繊維を含有する樹脂組成物。

22. 前項9乃至18のいずれかに記載の方法で製造した気相法炭素繊維を含有する樹脂組成物。

【0008】

本発明の炭素繊維の製造において用いられる主原料（必須の原料）は有機化合物と遷移金属化合物である。

炭素繊維の原料となる有機化合物としては、液体状のものであれば使用可能である。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物類、ヘキサン、ヘプタン等の直鎖状の炭化水素類、シクロヘキサン等の環式炭化水素類、メタノール、メタノール等のアルコール類、揮発油、灯油などを使用できるが、芳香族化合物が望ましく、中でもベンゼンが最も望ましい。また、これらの炭素源は単独で、あるいは2種類以上混合して用いることができる。有機化合物は全量液滴として供給してもよいが、一部を液滴として用い、残部は液状あるいはガス状で供給することも可能である。

【0009】

触媒となる遷移金属化合物としては、IVa、Va、VIa、VIIa、VIII族の金属を含む有機及び無機化合物が適する。中でも遷移金属元素の超微粒シードとなる遷移金属化合物であるFe、Ni、Coの化合物（例えば、フェロセン、ニッケロセンなど）が好ましい。

また原料液に助触媒として硫黄源を添加することにより生産性を向上させるこ

とが出来る。硫黄源としては、元素状の硫黄、チオフェン等有機硫黄化合物、硫化水素等無機硫黄化合物を用いることができるが、取り扱いの容易さから炭素源に溶解する硫黄、及びチオフェンが望ましい。これらの硫黄、硫黄化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0010】

原料液は有機化合物に遷移金属化合物を溶解させて調製する。原料液の液滴を生成させる方法としては図3に示すようにスプレーノズルを用いて噴霧する方法が適する。

原料液滴は、可能な限り速やかに有機化合物の分解温度以上に設定している反応器の反応域の温度まで昇温することが望ましい。一般に遷移金属化合物の分解温度の方が有機化合物の分解温度に比べ低いので、緩慢な昇温では、炭素繊維の成長前に遷移金属化合物の分解により金属微粒子が生成し、これらの微粒子が衝突し触媒として機能しなくなるまで粒子が成長してしまうからである。スプレーノズルにより高温域に原料液滴を速やかに供給することが、炭素繊維の成長に使用できる触媒粒子を大量生成させるのに有効である。その際、スプレーノズルの形状などにより噴霧角度、液滴径を制御することが重要である。

【0011】

具体的には原料溶液の噴霧角度は3～30度が好ましく、5～25度がより好ましい。ここで噴霧角度とは図1に示すようにノズル先端部を頂点として原料液滴が広がる角度 θ （頂角）を意味する。噴霧角度が30度を超えると液滴が温度の低い反応壁面に衝突し易く、高温部に飛来しない液滴の昇温速度が遅くなり、有効な触媒粒子数が減少し、炭素繊維の分岐が少なくなってしまう。3度未満では高温部を通過してしてしまう液滴が増え原料の反応率が低下し炭素繊維の収率が減少してしまう。

【0012】

また、原料液滴径は5 μm 以上であることが望ましい。好ましくは5～300 μm 、より好ましくは10～100 μm である。原料液滴径が5 μm 以上未満では気化する速度が早いため液滴が高温部まで飛来しないため、液滴の昇温速度が遅くなり、有効な触媒粒子数が減少するため炭素繊維の分岐が少なくなり、30

0 μ mを超えると原料の加熱に時間がかかり、原料の反応率が低下する。なお、ここで液滴径は、反応管外で噴霧ノズルに空気を流通させ噴霧を行い、2本のレーザー光を交差させ、干渉縞を通過した粒子により生じた散乱光を一定距離離れた受光器で感知した時の位相差から粒子径を算出するドップラー法により平均径を測定した値である。

【0013】

液滴径、噴霧角度が所定の範囲内であればノズルの形状は特に限定されないが、液滴径、噴霧角度が容易に調整できる構造のものが望ましい。

具体的には、多重管方式、1流体方式、2流体方式（反応液とキャリアガスをノズル内で混合する内部混合方式あるいはノズル外で混合する外部混合方式）等の構造のものが使用できる。多重管構造、2流体方式等の構造が特に望ましい。2流体方式のものでは原料液供給量、気体供給量により液滴径を制御出来、ノズル部の構造により噴霧角度を制御することができる。

【0014】

多重管構造のものとしては、図2（A）及び（B）に具体的例の縦断面図を示すような2重管構造（図2（A））、3重管構造（図2（B））のものが使用できる。原料液の噴霧角度を制御するために、反応管に供給する少なくともキャリアガスの一部を反応液を供給する管以外から供給することが望ましい。2重管構造において内管から原料液とキャリアガスを送り、外管からキャリアガスを送り、外管からの水素の供給量を多くすることにより噴霧角度を容易に調整することができる。また2重管構造で内管が外管より長いものを用いた方が噴霧角度の調整が容易である。2重管構造のノズルでは、内管の径は好ましくは0.01～2mm、さらに好ましくは0.1～0.5mm、外管と内管外径の隙間は好ましくは0.01～2mm、さらに好ましくは0.1～0.5mmとする。内管の径及び外管と内管外径の隙間が2mmを超えると噴霧が正常に行われずに触媒粒子が成長して繊維が生成しないことがあり、また内管の径及び外管と内管外径の隙間が0.01mm未満だと原料及びキャリアガスの供給量を多くできないため生産性が低くなる。

【0015】

また、3重管構造においては、最内管と外管よりキャリアガスを供給し、中間

の管より原料液を供給する。この場合、最内管と外管からのキャリアガス供給速度を速度を調整することにより噴霧角度を容易に3～30度の範囲に調整することができる。最内管の径及び外管と中管及び中管と最内管の隙間は2重管構造の場合と同様に好ましくは0.01～2mm、さらに好ましくは0.1～0.5mmである。

【0016】

遷移金属の触媒としての活性発現、維持のために原料及び触媒を熱分解帯域に供給するために、少なくとも水素ガスをはじめとする還元性のガスを含むキャリアガスを用いる。キャリアガスの量は炭素源の有機化合物1.0モルに対して1～100モル部が適当である。

キャリアガスを反応管内に導入する場所は特に限定されないが、図3に示すように、原料液噴霧口以外に少なくとも1カ所、好ましくは4カ所から水素ガスを供給することにより、反応管内のガスの流れを乱し、反応壁面からの熱移動を促進し、収率が向上する。

【0017】

反応炉は、通常縦型の電気炉を使用する。反応炉温度は800～1300℃、好ましくは1000～1300℃である。所定の温度に昇温した反応炉へ、原料液とキャリアガスを供給し、反応させ炭素繊維を得る。

【0018】

このようにして得られた炭素繊維は、揮発分除去及び黒鉛化のため熱処理を行うことが好ましい。揮発分除去は反応炉で製造した分岐状繊維を含む炭素繊維を回収し、アルゴンガスなどの非酸化性雰囲気下で、800℃～1500℃に加熱焼成して行われる。次いで、さらに非酸化性雰囲気下で、2000～3000℃に加熱して黒鉛化する。この黒鉛化処理のときに、結晶化促進元素を炭素結晶にドーブ（少量を添加）して結晶性を高める。結晶化促進元素としてはホウ素が好ましい。なお、黒鉛化した微細な炭素繊維は表面が緻密なペーサルプレーン（六角網目構造の平面）で覆われているので、ホウ素をドーピングするためには結晶があまり発達していない1500℃以下で熱処理された炭素繊維を用いるのが好ましい。結晶性の低い炭素繊維を用いてもホウ素をドーブする（ホウ素化処理）ときに黒鉛化温度

まで加熱処理されるので、結晶性の高い炭素繊維を得ることができる。

【0019】

炭素に対するホウ素のドーピング量は一般に5質量%以下であり、0.1～5質量%のホウ素換算量をドーピングすることによって効果的に炭素繊維の結晶性を高めることができる。この量になるように結晶化促進化合物として、元素状ホウ素またはホウ素化合物（例えば、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）、炭化ホウ素（ B_4C ）、ホウ酸エステル、ホウ酸（ H_3BO_3 ）またはその塩、有機ホウ素化合物）を炭素繊維に加える。反応率を考慮すると炭素量に対してホウ素化合物はホウ素換算で0.1～5質量%添加すればよい。ただし、ホウ素は熱処理における繊維の結晶化の際に存在すればよく、高結晶化した後の高温処理等によってホウ素が揮散し、添加量よりも濃度が低くなっても構わないので、処理後の繊維中の残留ホウ素（B）量としては概ね0.01質量%以上であれば良い。

【0020】

ホウ素を炭素の結晶内または炭素繊維表面に導入するために必要な処理温度は2000℃以上、好ましくは2300℃以上である。加熱温度が2000℃未満ではホウ素と炭素の反応性が低いのでホウ素の導入が難しい。熱処理の雰囲気は非酸化性の雰囲気、好ましくはアルゴン等の希ガス雰囲気である。熱処理時間が長すぎると焼結が進行して収率が低下するので、中心部の温度が目標温度に達した後にこの温度を1時間以下の保持する程度でよい。

【0021】

本発明の方法で得られる炭素繊維は分岐度が高く、強固な繊維のネットワークを形成しやすいので、樹脂等のマトリックス中に少量添加しただけで導電性、熱伝導性が向上する。本発明で得られる炭素繊維を圧密体にしたときの比抵抗も強固な繊維ネットワークのため低い値を示す。また、本発明で得られる炭素繊維は嵩密度が低く、繊維の毛玉が強固ではなく、樹脂等と混合した場合、分散性が良いという特徴がある。

【0022】

本発明において、炭素繊維の繊維径及び分岐度は、炭素繊維を電子顕微鏡で観察して求められる。分岐度は視野内の全繊維長 ΣL と全分岐点数 b を計測し、分

岐度 $=b/\Sigma L$ として算出している。すなわち、繊維単位長さ当たりの分岐点の個数を表わす。本発明の炭素繊維は分岐度が 0.15 個/ μm 以上であることを特徴とする。分岐度が 0.15 個/ μm 未満では 1 質量%程度の少量添加の場合に電気伝導性が殆ど向上しない。さらに、このような分岐度を有する炭素繊維を炭素繊維全体の 10 質量%以上含有することが電気伝導性の向上の点からより好ましい。

【0023】

従来の気化法では分岐が殆ど存在しない炭素繊維が得られ、また従来の気相法炭素繊維（VGCF）では分岐度が 0.15 個/ μm 未満のものしか得られないため、これらの炭素繊維では少量添加の場合に電気伝導性が殆ど向上しない。

【0024】

本発明の炭素繊維は嵩密度が $0.025 g/cm^3$ 以下であることをも特徴とする。ここで、炭素繊維の嵩密度は、再現性を向上させるために、製造した繊維を $1000^{\circ}C$ で 15 分間アルゴン雰囲気中で加熱した後、振動機で 1 分間振動させた試料 $1 g$ を $100 ml$ メスシリンダーに入れ、ミクロスパチュラを挿入し 1 分間試験管タッチミキサーで振動攪拌した後、 10 回手で攪拌し、ミクロスパチュラを抜き出し、再び試験管タッチミキサーで 1 分間振動し、試料の体積を測定し、試料の質量と体積から算出した値である。

従来の気化法による炭素繊維の嵩密度は $0.03 g/cm^3$ 程度であり、また従来の気相法炭素繊維（VGCF）の嵩密度は $0.04 g/cm^3$ 程度であり、共に少量添加の場合に電気伝導性が殆ど向上しない。

【0025】

本発明の炭素繊維の比抵抗の測定方法は、炭素繊維が繊維状であるため、それを嵩密度 $0.8 g/cm^3$ に圧密したときの圧密体の比抵抗を測定している。比抵抗は $0.025 \Omega cm$ 以下であることが望ましい。それ以下では、 1 質量%程度の少量添加の場合に電気伝導性が殆ど向上しない。

炭素繊維の繊維径は特に限定されないが、電気伝導性の向上効果から $1 \sim 500 nm$ 程度であることが好ましい。更に好ましくは $5 \sim 200 nm$ の繊維径を有することが好ましい。

【0026】

本発明で得られる炭素繊維は、高い分岐度に基づいて高い電気伝導性、熱伝導性等を有するので、樹脂、金属、セラミックス等のマトリックスと混合して複合材料とすることにより、マトリックスの導電性、熱伝導性等を向上させることができる。

複合材料に用いられる樹脂としては、熱可塑性、熱硬化性いずれも用いることができる。例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン、ナイロン、ウレタン、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリオキシベンゾイル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、テフロン（登録商標）、珪素樹脂、酢酸セルロース樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、ABMS樹脂、AAS樹脂、フェノール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂などである。

【0027】

セラミックスのマトリックスとしては、例えば、酸化アルミニウム、ムライト、酸化珪素、酸化ジルコニウム、炭化珪素、窒化珪素などが挙げられる。

金属としては、金、銀、アルミニウム、鉄、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明は下記の記載により限定されるものではない。

【0029】

実施例1：

フェロセン0.83kgと硫黄0.059kgをベンゼン14kgに溶解し原料液（原料液中のフェロセン5.5質量%、硫黄0.39質量%）を調製した。縦型加熱炉（内径370mm、長さ2000mm）の頂部に原料供給ノズル（スプレーイングシステ

ム製SU11)を取り付けた図3に示す反応炉系内に窒素ガスを流通し、酸素ガスを追い出した後、水素ガスを流通し、系内を水素ガス雰囲気置換した。その後、反応器の昇温を開始し1250℃まで温度を上げた。ポンプで反応炉ノズルより原料液を130 g/min、水素ガスを20 L/min、反応管上部フランジより水素ガスを400 L/min流通した。原料液の噴霧角度は21度、平均噴霧液滴径は30 μmであった。この状態で1時間反応させ、炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の嵩密度は0.021 g/cm³であった。嵩密度0.8 g/cm³に圧縮したときの比抵抗が0.0236 Ω cmであった。

生成した炭素繊維を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径約80 nmであった。分岐度を測定すると0.3個/μmであった。得られた炭素繊維の質量を測定したところ、炭化回収率(得られた炭素繊維の質量/供給したベンゼンの質量)は55%であった。

【0030】

実施例2:

実施例1で得られた気相法炭素繊維を1000℃で15分間焼成した後に2800℃で15分黒鉛化处理したものを、ニーダーを用いてポリアセタール中に分散させコンパウンドを作製した。樹脂に対し気相法炭素繊維は5質量%添加した。コンパウンドを熱プレスで成形し、4端子法で体積固有抵抗を測定したところ300 Ω cmであった。

【0031】

実施例3:

縦型加熱炉(内径370 mm、長さ2000 mm)の頂部に図1(A)の構成の2重管原料供給ノズルを取り付けた図3に示す反応炉系内に窒素ガスを流通し、酸素ガスを追い出した後、水素ガスを流通し、系内を水素ガス雰囲気置換した。その後、反応器の昇温を開始し1250℃まで温度を上げた。

ポンプで反応炉ノズル内管より原料液(フェロセン含量4.5質量%、硫黄含量0.32質量%のベンゼン溶液)を50 g/min、水素ガスを5 L/min、ノズル外管より水素ガスを10 L/min、反応管上部フランジより水素ガスを200 L/min流通した。原料液の噴霧角度は26度、平均噴霧液滴径は30 μm

であった。この状態で1時間反応させ、炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の嵩密度は 0.022 g/cm^3 であった。嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧縮したときの比抵抗が $0.027 \Omega \text{ cm}$ であった。生成した炭素繊維を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径約 100 nm であった。分岐度を測定すると $0.3 \text{ 個}/\mu\text{m}$ であった。得られた炭素繊維の質量を測定したところ、炭化回収率（炭素繊維の質量/供給したベンゼンの質量）は 60% であった。

【0032】

実施例4：

縦型加熱炉（内径 130 mm 、長さ 2000 mm ）の頂部に図2（A）の構成の2重管原料供給ノズルを取り付けた図3に示す反応炉系内に窒素ガスを流通し、酸素ガスを追い出した後、水素ガスを流通し、系内を水素ガス雰囲気に変換した。その後、反応器の昇温を開始し 1250°C まで温度を上げた。

ポンプで反応炉ノズル内管より原料液（フェロセン含量 $7 \text{ 質量}\%$ 、硫黄含量 $0.5 \text{ 質量}\%$ のベンゼン溶液）を 18 g/min 、水素ガスを 5 L/min 、ノズル外管より水素ガスを 10 L/min 、反応管上部フランジより水素ガスを 450 L/min 流通した。原料液の噴霧角度は 26° 、平均噴霧液滴径は $20 \mu\text{m}$ であった。この状態で1時間反応させ、炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の嵩密度は 0.049 g/cm^3 であった。嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧縮したときの比抵抗が $0.042 \Omega \text{ cm}$ であった。

生成した炭素繊維を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径約 9 nm であった。分岐度を測定すると $0.2 \text{ 個}/\mu\text{m}$ であった。得られた炭素繊維の質量を測定したところ、炭化回収率（得られた炭素繊維の質量/供給したベンゼンの質量）は 15% であった。

【0033】

比較例1：

縦型加熱炉（内径 370 mm 、長さ 2000 mm ）の頂部に2流体式ホロコーン原料供給ノズルを取り付けた図4に示した装置を用いて炭素繊維を製造した。系内に窒素ガスを流通し、酸素ガスを追い出した後、水素ガスを流通し、系内を水素ガス雰囲気に変換した。その後、反応器の昇温を開始し 1250°C まで温度を上げた

ポンプで反応炉ノズル内管より原料液（フェロセン含量5.5質量%、硫黄含量0.39質量%のベンゼン溶液）を130 g/min、水素ガスを20 L/min、反応管上部フランジより水素ガスを400 L/min流通した。原料液の噴霧角度は60度であった。この状態で1時間反応させ、炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の嵩密度は0.04 g/cm³であった。嵩密度0.8 g/cm³に圧縮したときの比抵抗が0.03 Ω cmであった。

生成した炭素繊維を電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径約150 nmであった。分岐度を測定すると0.13個/μmであった。得られた炭素繊維の質量を測定したところ、炭化回収率（得られた炭素繊維の質量/供給したベンゼンの質量）は60%であった。

【0034】

比較例2：

比較例1で得られた気相法炭素繊維を1000℃で15分焼成後に2800℃で15分黒鉛化処理したものを、ニーダーを用いてポリアセタール中に分散させコンパウンドを作製した。樹脂に対し気相法炭素繊維は5質量%添加した。コンパウンドを熱プレスで成形し、4端子法で体積固有抵抗を測定したところ100 Ω cmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 原料溶液噴霧角度の説明図である。

【図2】 (A)は発明の方法で使用する原料供給2重管例の構造を示す縦断面図、(B)は同じく原料供給3重管例の構造を示す縦断面図である。

【図3】 キャリヤ水素ガスを原料液噴霧口以外から反応管内に導入する1例を示す。

【図4】 比較例1で使用した気相法炭素繊維製造装置の概略断面図である。

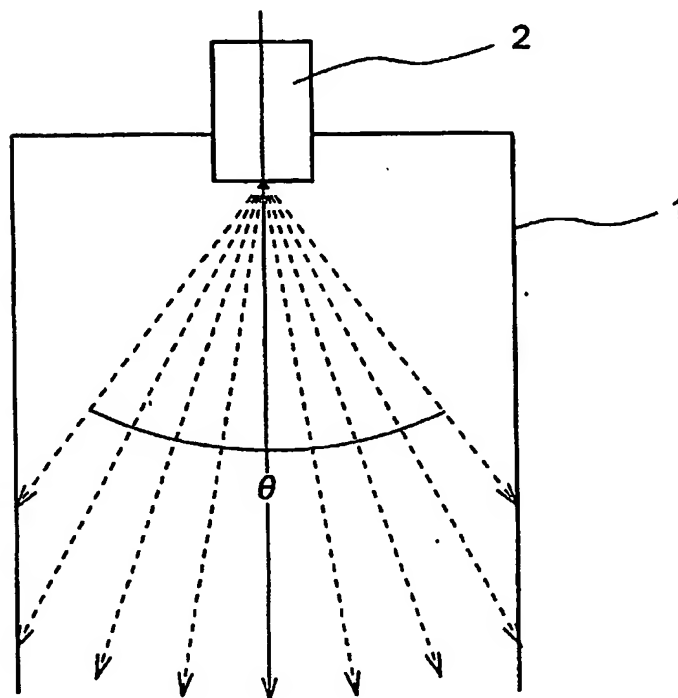
【符号の説明】

- 1 反応管
- 2 スプレーノズル

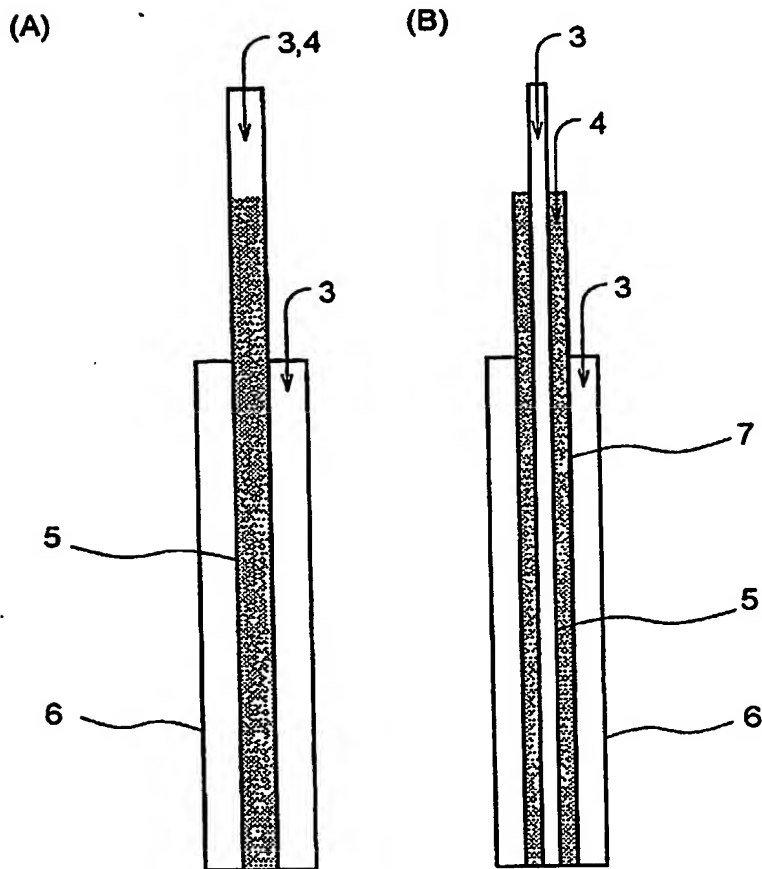
- 3 水素（キャリアガス）
- 4 反応液
- 5 内管
- 6 外管
- 7 中管

【書類名】 図面

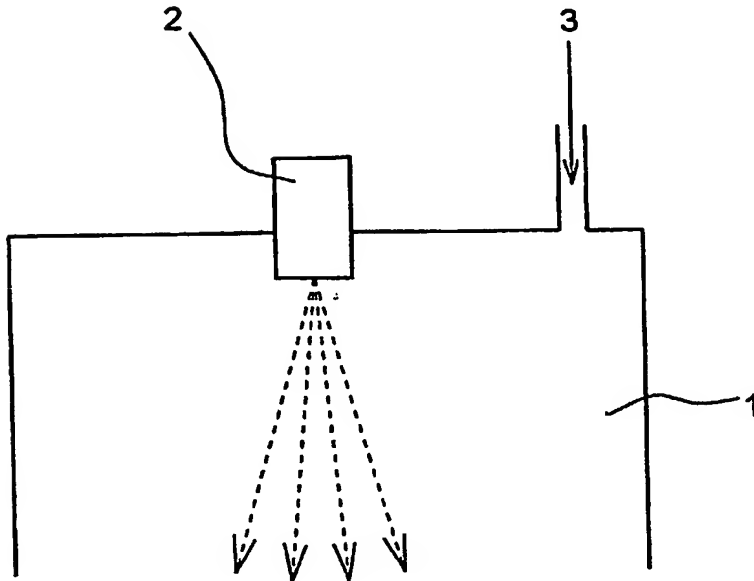
【図1】



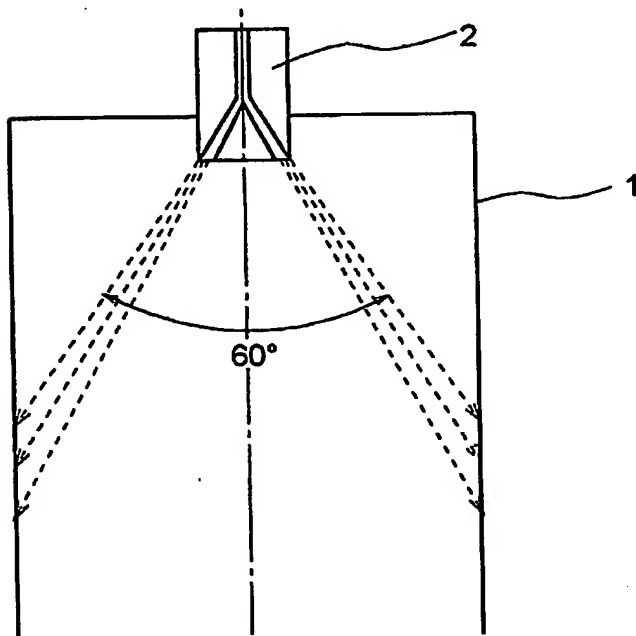
【図2】



【図3】



【図4】



United States Patent & Trademark Office
Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 601426400 Mail Date 11-15-02

- ☒ Non-English Specification
- ☐ Specification contains drawing(s) on page(s) _____ or table(s) _____
- ☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Claims not on separate page(s)
- ☐ Abstract not on separate page(s)
- ☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"
- ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Improper margins
- ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Not reproducible
- | <u>Reason</u> | <u>Section</u> |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Paper too thin | <input type="checkbox"/> Specification page(s) _____ |
| <input type="checkbox"/> Glossy pages | <input type="checkbox"/> Drawing page(s) _____ |
| <input type="checkbox"/> Non-white background | <input type="checkbox"/> Abstract |
| | <input type="checkbox"/> Claim(s) |
- ☐ Drawing objection(s)
- ☐ Missing lead lines, drawing(s) _____
- ☐ Line quality is too light, drawing(s) _____
- ☐ More than 1 drawing and not numbered correctly
- ☐ Non-English text, drawing(s) _____
- ☐ Excessive text, drawing(s) _____
- ☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) _____

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.